

? S PN=EP 679650
S9 1 PN=EP 679650
? T S9/7

9/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010473156 **Image available**

WPI Acc No: 1995-374476/199549

New subst. pyridyl-pyrazole cpds. - are useful as pesticides, esp.
active against insects, acarids and protozoans

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: ALIG B; MARHOLD A; MENCKE N; MRUSEK K; STETTER J; TURBERG A;
STETTER J P

Number of Countries: 029 Number of Patents: 021

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 4414333	A1	19951026	DE 4414333	A	19940425	199549	B
EP 679650	A1	19951102	EP 95105542	A	19950412	199550	
AU 9516427	A	19951102	AU 9516427	A	19950412	199551	
JP 7291963	A	19951107	JP 95117629	A	19950420	199602	
FI 9501908	A	19951026	FI 951908	A	19950421	199603	
BR 9501764	A	19951121	BR 951764	A	19950424	199604	
TW 263423	A	19951121	TW 95101775	A	19950227	199607	
CA 2147546	A	19951026	CA 2147546	A	19950421	199610	
NZ 270974	A	19960227	NZ 270974	A	19950421	199614	
ZA 9503288	A	19960327	ZA 953288	A	19950424	199619	
HU 71259	T	19951128	HU 951151	A	19950424	199734	
CN 1125727	A	19960703	CN 95104557	A	19950424	199748	
MX 9501850	A1	19970201	MX 951850	A	19950419	199818	
AU 698478	B	19981029	AU 9516427	A	19950412	199904	
US 5939441	A	19990817	US 95423190	A	19950418	199939	
MX 196402	B	20000512	MX 951850	A	19950419	200129	
EP 679650	B1	20021016	EP 95105542	A	19950412	200276	
DE 59510421	G	20021121	DE 510421	A	19950412	200277	
			EP 95105542	A	19950412		
ES 2181730	T3	20030301	EP 95105542	A	19950412	200322	
PH 1199550376	B1	20010907	PH 50376	A	19950424	200362	
KR 381700	B	20030814	KR 959469	A	19950421	200413	

Priority Applications (No Type Date): DE 4414333 A 19940425

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4414333	A1	14	C07D-401/04	
EP 679650	A1 G		C07D-401/04	

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

AU 9516427	A	C07D-401/04
JP 7291963	A	7 C07D-401/04
FI 9501908	A	C07D-401/04
BR 9501764	A	C07D-401/04
TW 263423	A	A01N-043/90
CA 2147546	A	C07D-401/04
NZ 270974	A	C07D-401/04

ZA 9503288 A 45 C07D-000/00
HU 71259 T C07D-401/04
CN 1125727 A C07D-401/04
MX 9501850 A1 A01N-043/48
AU 698478 B C07D-401/04 Previous Publ. patent AU 9516427
US 5939441 A A61K-031/44
MX 196402 B C07D-401/004
EP 679650 B1 G C07D-401/04
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE
DE 59510421 G C07D-401/04 Based on patent EP 679650
ES 2181730 T3 C07D-401/04 Based on patent EP 679650
PH 1199550376 B1 C07D-401/04
KR 381700 B C07D-401/04 Previous Publ. patent KR 95032172

Abstract (Basic): DE 4414333 A

Substd. pyridylpyrazole cpds. of formula (I) are new. Y = S(O)nCF₃;
n = 0, 1 or 2.

USE - (I) are active against animal pests, esp. insects and
acarids. They are also active against parasitic protozoans such as
Coccidia. They may be used in animal husbandry, agriculture, forestry,
protection of stored goods and materials, and in hygiene.

ADVANTAGE - The cpds. are more active than structurally related
prior art cpds. (see, e.g. EP418016 and EP301338).
Dwg. 0/0

Derwent Class: C02

International Patent Class (Main): A01N-043/48; A01N-043/90; A61K-031/44;
C07D-000/00; C07D-401/004; C07D-401/04

International Patent Class (Additional): A01N-043/40; A01N-043/56;
A01N-047/02; A61K-031/044; C07D-231/44; C07D-213-00; C07D-231-00;
C07D-401/04



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 679 650 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 95105542.5

(51) Int. Cl.⁶: **C07D 401/04, A01N 43/56,**
A01N 43/40, // (C07D401/04,
231:00,213:00)

(22) Anmeldetag: 12.04.95

(30) Priorität: 25.04.94 DE 4414333

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.95 Patentblatt 95/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE

(71) Anmelder: **BAYER AG**

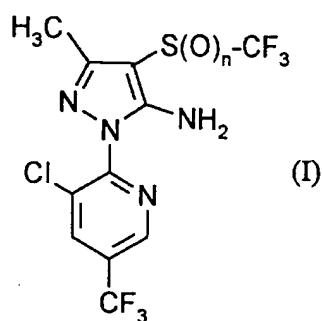
D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: Stetter, Jörg, Professor Dr.
Gellertweg 4
D-42115 Wuppertal (DE)

Erfinder: **Alig, Bernd, Dr.**
Im Rohtsiefen 7
D-53639 Königswinter (DE)
Erfinder: **Marhold, Albrecht, Dr.**
Carl-Duisberg-Strasse 329
D-51373 Leverkusen (DE)
Erfinder: **Mencke, Norbert, Dr.**
Grundermühle 2
D-51381 Leverkusen (DE)
Erfinder: **Mrusek, Klaus**
Am Katterbach 66
D-51467 Bergisch Gladbach (DE)
Erfinder: **Turberg, Andreas, Dr.**
Naheweg 19
D-40699 Erkrath (DE)

(54) Substituierte Pyridylpyrazole.

(57) Die Erfindung betrifft neue substituierte Pyridylpyrazole der allgemeinen Formel (I)



in welcher

n für die Zahl 0, 1 oder 2 steht,
mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und zur Bekämpfung von Arthropoden, sowie ein neues Zwischenprodukt.

EP 0 679 650 A1

Die Erfindung betrifft neue substituierte Pyridylpyrazole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und zur Bekämpfung von Arthropoden sowie ein neues Zwischenprodukt.

- Es ist bereits bekannt, daß bestimmte substituierte 1-Arylpyrazole, wie beispielsweise 5-Amino-1-[2,6-dichlor-4-(trifluormethyl)-phenyl]-3-cyano-4-[(trifluormethyl)-sulfinyl]-1H-pyrazol eine gute Wirksamkeit gegen Schädlinge besitzen (vgl. z.B. EP-A 295 117 und EP-A 352 944).

Weiterhin sind zahlreiche substituierte 1-Arylpyrazole beschrieben, die zur Bekämpfung von Schädlingen eingesetzt werden können (vgl. z.B. EP-A 201 852, EP-A 418 016).

- Darüber hinaus dienen substituierte 1-Arylpyrazole auch als Zwischenprodukte für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln (vgl. z.B. EP-A 301 338, EP-A 301 339, EP-A 374 061, EP-A 260 521).

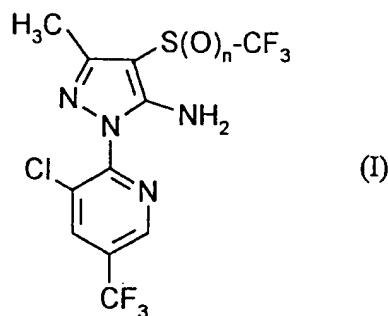
Die Wirkhöhe bzw. Wirkungsdauer der vorbekannten Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei bestimmten Insekten oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen, nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden nun neue substituierte Pyridylpyrazole der allgemeinen Formel (I)

15

20

25



in welcher

- 30 n für die Zahl 0, 1 oder 2 steht gefunden.

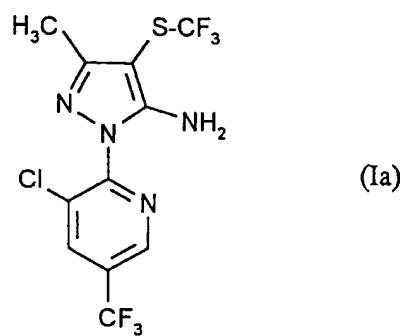
Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Pyridylpyrazole der allgemeinen Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

- a) Man erhält 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylthio-[3-chlor-5-trifluoromethyl]-2-pyridyl]-pyrazol der Formel (Ia)

35

40

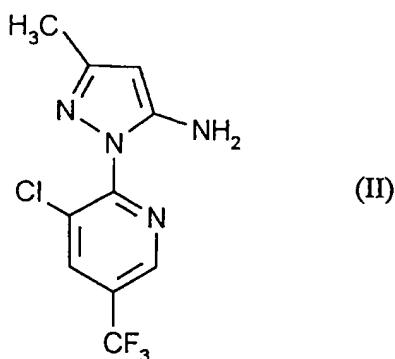
45



- 50 wenn man 5-Amino-3-methyl-[3-chlor-5-trifluoromethyl]-2-pyridyl]-pyrazol der Formel (II)

55

5



(II)

10

15 mit Trifluormethylsulfenylhalogeniden der Formel (III)

CF₃-S-Hal (III)

in welcher

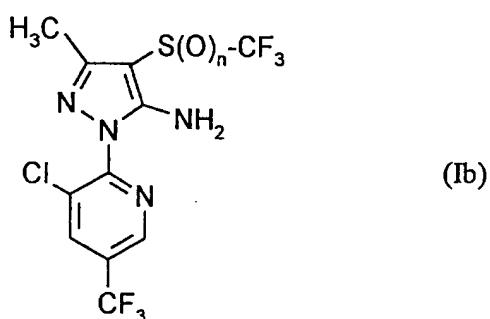
20 Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt.

b) Man erhält substituierte Pyridylpyrazole der Formel (Ib)

25

30

35



(Ib)

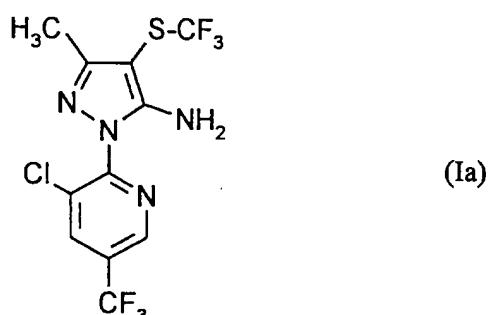
in welcher

40 n für die Zahl 1 oder 2 steht,
wenn man 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylthio-[(3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridyl]-pyrazol der Formel
(Ia)

45

50

55



(Ia)

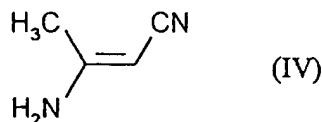
mit Oxidationsmitteln und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten Pyridylpyrazole der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit gegen Schädlinge und insbesondere eine sehr gute insektizide und akarizide Wirksamkeit besitzen.

- Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pyridylpyrazole der Formel (I) eine erheblich bessere Wirksamkeit gegenüber tierischen Schädlingen, als die konstitutionell ähnlichen vorbekannten Verbindungen.

Das zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) benötigte 5-Amino-3-methyl-[(3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridyl]-pyrazol der Formel (II) ist neu und Gegenstand der Erfindung. Es kann nach allgemein bekannten Verfahren und in analoger Weise erhalten werden, wenn man 3-Aminocrotonitril der Formne (IV)

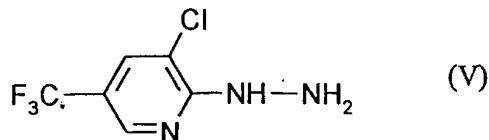
15



und

- 20 3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridyl-hydrazin der Formel (V)

25



gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Ethanol oder Eisessig und 30 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie beispielsweise Schwefelsäure, bei Temperaturen zwischen 20 °C und 100 °C erhitzt (vgl. EP-A 201 852 und Herstellungsbeispiel).

Die Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) außerdem benötigten Trifluormethylsulfenylhalogenide der Formel (III) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Das zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoff benötigte 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylthio-[(3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridyl]-pyrazol der Formel (Ia) ist neu und Gegenstand der Erfindung. Es ist erhältlich nach Verfahren (a).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Säuren, wie beispielsweise Essigsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylaminolin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +120 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und +50 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol Pyridylpyrazol der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Sulfenylhalogenid der Formel (III) und gegebenenfalls 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsfähig-

rung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; Carbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, oder dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren organischen und anorganischen Säurebindemittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate oder -carbonate, wie beispielsweise Calciumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumacetat oder Natriumcarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Schwefeloxidationen gebräuchlichen Metallsalz-Katalysatoren infrage. Beispielhaft genannt sei in diesem Zusammenhang Ammoniummolybdat und Natriumwolframat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +70 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und +50 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol Pyridylpyrazol der Formel (Ia) im allgemeinen 0,8 bis 1,2 Mol, vorzugsweise äquimolare Mengen Oxidationsmittel ein, wenn man die Oxidation des Schwefels auf der Sulfoxidstufe unterbrechen will. Zur Oxidation zum Sulfon setzt man pro Mol substituiertem Pyridylpyrazol der Formel (Ia) im allgemeinen 1,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise doppelt molare Mengen an Oxidationsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte der Formel (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

Als Oxidationsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen alle üblichen zur Schwefeloxidation verwendbaren Oxidationsmittel infrage. Insbesondere geeignet sind Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, m-Chlorperbenzoësäure, p-Nitroperbenzoësäure oder Luftsauerstoff.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- 35. Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.
Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.
Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec..
Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.
Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.
- 40. Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.
Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.
- 45. Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..
Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Phylloxera vastatrix, Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Phthirus spp., Solenopotes spp..
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp., Baricola spp., Felicola spp., Columbicula spp..
- 50. Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.
Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp..
Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Pemphigus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp..

- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancaudella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp.. Bucculatrix thurberiella, Phyllocoptis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea,
- 5 Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpcapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuhniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Bruchidius obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Ottiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp.,
- 10 15 Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster,
- 20 25 Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxyx spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Haematobia spp., Chrysops spp., Hydrotaca spp., Phlebotomus spp., Latromyia spp..
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp., Polex spp., Ctenocephalides spp., Echichropaga spp..
- Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.
- Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermayssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptuta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, 30 Panonychus spp., Tetranychus spp..
- 35 Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endoparasitisch lebende Würmer.
- 40 45 Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ekto- und Endoparasiten wirksam.
- Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.
- 45 50 Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von parasitisch lebenden Warmblüterschädlingen, wie beispielsweise gegen die Larven der Goldfliege (Lucilia cuprina), gegen Rinderzecken (Boophilus microplus), gegen Räudemilben (Psoroptes ovis), gegen Schaben (Blattella germanica u.a.), gegen Fliegen (Musca domestica) sowie gegen Flöhe (Ctenophalides felis) einsetzen.
- Weiterhin zeigen die erfundungsgemäßen Verbindungen eine Wirksamkeit gegenüber parasitischen Protozoen und zwar insbesondere gegen Coccidien, Plasmodium sowie gegen pflanzenschädigende Insekten und Milben.
- 55 Die Wirkstoffe eignen sich bei günstiger Warmblütentoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Arthropoden, vorzugsweise Insekten und Spinnentieren, die in der Tierhaltung und Tierzucht bei Haus- und Nutztieren sowie Zoo-, Labor-, Versuchs- und Hobbytieren vorkommen. Sie sind dabei gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien der Schädlinge sowie gegen resistente und normal sensible Arten der Schädlinge wirksam.
- Durch die Bekämpfung der tierischen Schädlinge sollen Krankheiten und deren Übertragung, Todesfälle und Leistungsminderungen (z.B. bei der Produktion von Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern) verhindert werden, so daß durch den Einsatz der Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfache Tierhaltung möglich ist bzw. in bestimmten Gebieten erst möglich wird.
- 55 Zu den Schädlingen gehören:
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Solenopotes spp., Pediculus spp., Pthirus spp.;
- aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Eomenacanthus spp., Menacanthus

- spp., Trichodectes spp., Felicola spp., Damalinea spp., Bovicola spp.; aus der Ordnung der Diptera z.B. Chrysops spp., Tabanus spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Muscina spp., Haematobasca spp., Haematobia spp., Stomoxys spp., Fannia spp., Glossina spp., Luculia spp., Calliphora spp., Auchmeromyia spp., Cordylobia spp., Cochliomyia spp., Chrysomyia spp., Sarcophaga spp., Wohlfartia spp., Gasterophilus spp., Oesteromyia spp., Oedemagena spp., Hypoderma spp., Oestrus spp., Rhinocerostus spp., Melophagus spp., Hippobosca spp.
- Aus der Ordnung der Metastigmata z.B. Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Boophilus spp., Amblyomma spp., Haemophysalis spp., Dermacentor spp., Ixodes spp., Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp.; aus der Ordnung der Mesostigmata z.B. Dermanyssus spp., Ornithonyssus spp., Pneumonyssus spp..
- 10 Aus der Ordnung der Prostigmata z.B. Cheyletiella spp., Psorergates spp., Myobia spp., Demodex spp., Neotrombicula spp.; aus der Ordnung der Astigmata z.B. Acarus spp., Myocoptes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otadectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Necknemidocoptes spp., Lytodites spp., Laminosioptes spp..
- 15 Zu den Haus- und Nutztieren gehören Säugetiere wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Hunde, Katzen, Kamele, Wasserbüffel, Esel, Kaninchen, Damwild, Renüere, Pelztiere wie z.B. Nerze, Chinchilla, Waschbar, Vögel wie z.B. Hühner, Puten, Fasane, Gänse, Enten.
- Zu Labor- und Versuchstieren gehören z.B. Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Goldhamster, Hunde und Katzen.
- 20 Zu den Hobbytieren gehören z.B. Hunde und Katzen.
Die Anwendung kann sowohl prophylaktisch als auch therapeutisch erfolgen.
Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt direkt oder in Form von geeigneten Zubereitungen enteral, parenteral, dermal, nasal, durch Behandlung der Umgebung oder mit Hilfe wirkstoffhaltiger Formkörper wie z.B. Streifen, Platten, Bänder, Halsbänder, Ohrmarken, Gliedmaßenbänder, Markierungsvorrichtungen.
- 25 Die enterale Anwendung der Wirkstoffe geschieht z.B. oral in Form von Pulver, Tabletten, Kapseln, Pasten, Boli, Tränken, Granulaten, oral applizierbare Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen, medikierter Futter oder Trinkwasser. Die dermale Anwendung geschieht z.B. in Form des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen) oder Aufgießens (pour-on und spot-on) und des Einpuderns. Die parenterale Anwendung geschieht z.B. in Form der Injektion (z.B. intramuskulär, subcutan, intravenös) oder durch Implantate.
- 30 Besonders hervorgehoben seien die Zubereitungen zur dermalen Anwendung. Dazu gehören Lösungen, Suspensions und Emulsionskonzentrate sowie Mikroemulsionen, die vor Anwendung mit Wasser verdünnt werden, Aufgußformulierungen, Pulver und Stäube, Aerosole und wirkstoffhaltige Formkörper sowie dust-bags, back-rubber.
Zu den oberflächenaktiven Stoffen zählen:
- 35 Emulgatoren und Netzmittel wie anionaktive Tenside, z.B. Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate, Na-Laurylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Mono/Dialkylpolyglykoletherorthophosphorsäureester-Monoethanolaminsalz, Calciumalkylarylsulfonat; kationaktive Tenside, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid; amphotische Tenside, z.B. Di-Na-N-lauryl-beta-iminodipropionat oder Lecithin;
- 40 nichtionogene Tenside, z.B. polyoxyethyliertes Ricinusöl, polyoxyethyliertes Sorbitan-Monooleat, polyoxyethyliertes Sorbitan-Monostearat, Glycerinmonostearat, Polyoxyethylenstearat, Alkylphenolpolyglykolether, polyoxyethyliertes Sorbitanmonopalmitat, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylen-oleylether, Polyoxyethylenmannitanmonolaurat, Alkylpolyglykolether, Oleylpolyglykolether, Dodecylpolyglykolether, ethoxyliertes Nonylphenol, Isooctylphenolpolyethoxyethanol.
- 45 Die Zubereitungen können außerdem enthalten:
Haftvermittler, z.B. Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und andere Cellulose- und Stärke-Derivate, Polyacrylate, Alginate, Gelatine, Gummi arabicum, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Copolymeren aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid, Polyethylenglykole, Paraffine, Öle, Wachse, hydriertes Rizinsöl, Lecithine und synthetische Phospholipide.
- 50 Die Zubereitungen können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azot- und Metallphthalocyaninfarbstoffe enthalten.
Die Zubereitungen können Spreitmittel enthalten, z.B. Silikonöle verschiedener Viskosität, Fettsäureester wie Ethylstearat, Di-n-butyl-adipat, Laurinsäurehexylester, Dipropylen-glykolpelargonat, Ester einer verzweigten Fettsäure mittlerer Kettenlänge mit gesättigten Fettalkoholen C₁₆-C₁₈, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Capryl/Caprinsäureester von gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₂-C₁₈, Isopropylstearat, Ölsäureoleylester, Ölsäuredecylester, Ethyoleat, Milchsäureethylester, wachsartige Fettsäureester, Dibutylphthalat, Adipinsäurediisopropylester, letzterem verwandte Estergemische u.a.; Triglyceride wie Capryl/Caprinsäuretriglycerid, Triglyceridgemische mit Pflanzenfettsäuren der Kettenlänge

C_8-C_{12} oder anderen speziell ausgewählten natürlichen Fettsäuren, Partialglyceridgemische gesättigter oder ungesättigter evtl. auch hydroxylgruppenhaltige Fettsäuren, Mono/Diglyceride der C_8/C_{10} -Fettsäuren und andere;

Fettalkohole wie Isotridecylalkohol, 2-Octyldodecanol, Cetylstearylalkohol, Oleylalkohol.

- 5 Zur Herstellung fester Zubereitungen wird der Wirkstoff mit geeigneten Trägerstoffen gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsstoffen vermischt und in die gewünschte Form gebracht.

Als Trägerstoffe seien genannt alle physiologisch verträglichen festen Inertstoffe. Als solche dienen anorganische und organische Stoffe. Anorganische Stoffe sind gegebenenfalls gebrochene und fraktionierte, z.B. synthetische und natürliche Gesteinsmehle wie Kaoline, Talcum, Kreide, Quarz, Diatomeenerde, Kochsalz, Carbonate wie Calciumcarbonat, Hydrogencarbonate, Aluminiumoxide, Kiesel säuren, Tonerden, gefälltes oder kolloidales Siliciumdioxid, Phosphate.

Organische Stoffe sind z.B. Zucker, Zellulose, Nahrungs- und Futtermittel wie Milchpulver, Tiermehle, Getreidemehle und -schrote, Stärken, Sägemehl.

- 10 15 Hilfsstoffe sind Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, die bereits weiter oben aufgeführt worden sind.

Weitere geeignete Hilfsstoffe sind Schmier- und Gleitmittel wie z.B. Magnesiumstearat, Stearinsäure, Talkum, Bentonite, zerfallsfördernde Substanzen wie Stärke oder quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, Bindemittel wie z.B. Stärke, Gelatine oder lineares Polyvinylpyrrolidon sowie Trockenbindemittel wie mikrokristalline Cellulose.

- 20 25 Die Wirkstoffe können in Form ihrer oben erwähnten festen oder flüssigen Formulierungen auch eingekapselt vorliegen.

Die Wirkstoffe können in Form ihrer oben erwähnten festen oder flüssigen Formulierungen auch eingekapselt vorliegen.

- 25 Die Wirkstoffe können auch in Form eines Aerosols angewendet werden. Dazu wird der Wirkstoff in geeigneter Formulierung unter Druck fein verteilt.

Es kann auch vorteilhaft sein, die Wirkstoffe in Formulierungen anzuwenden, die den Wirkstoff verzögert freigeben. Als solche seien wirkstoffhältige Formkörper wie z.B. Platten, Bänder, Streifen, Halsbänder, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gließmaßenbänder, Halfter, Markierungsvorrichtungen genannt. Als solche seien auch wirkstoffhältige Implantate und Boli genannt.

- 30 Die Verabreichung der Wirkstoffe kann auch zusammen mit dem Futter und/oder dem Trinkwasser erfolgen.

Die Wirkstoffe können in den Formulierungen allein oder in Mischung mit anderen Wirkstoffen oder Synergisten vorliegen.

- 35 Direkt angewendete Formulierungen enthalten zwischen 10^{-7} und 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10^{-4} und 1 Gew.-% Wirkstoff.

Formulierungen die erst nach weiterer Verdünnung angewendet werden enthalten 1 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-% Wirkstoff.

- 40 Die Wirkstoffe können in die übliche Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

- 45 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfaktionen,

- 50 Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-

- 55 Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel säure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B.

- gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-
- 5 Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol,
- 10 Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische vegetabile Öle sein.
- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- 15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus den Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a..
- 20 Genannt seien die folgenden Verbindungen:
- Acrinathrin, Alphamethrin, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Brofenprox, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Étofenprox, Fenpropothrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Fluvalinate, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Pyresmethrin, Pyrethrum, Silafluofen, Tralomethrin, Zetamethrin,
- 25 Alanycarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butocarboxim, Carbaryl, Cartap, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenoxy carb, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Terbam, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb, Acephate, Azinphos A, Azinphos M, Bromophos A, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cyanophos, Demeton M, Demeton-S-methyl, Demeton S, Diazinon,
- 30 Dichlorvos, Diclidophos, Dichlorfenthion, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Ethion, Etriphos, Fenitrothion, Fenthion, Fonophos, Formothion, Heptenophos, Iprobenos, Isazophos, Isoxathion, Phorate, Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Methacrifos, Methamidophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Phenthionate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Propaphos, Prothiophos, Protothoate, Pyraclophos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tetrachlorvinphos, Temephos, Thiometon, Thionazin, Trichlorfon, Triazophos, Vamidothion, Buprofezin, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Pyriproxyfen, Tebufenozide, Teflubenzuron, Triflumuron, Imidacloprid, Nitopyram, N-[*(6-Chloro-3-pyridinyl)methyl*]-N'-cyano-N-methylethanimidamid (NI-25),
- 40 Abamectin, Amitrazin, Avermectin, Azadirachtin, Bensultap, Bacillus thuringiensis, Cyromazine, Diafenthiuron, Emamectin, Ethofenprox, Fenpyrad, Fipronil, Flufenprox, Lufenuron, Metaldehyd, Milbemectin, Pymetrozine, Tebufenpyrad, Triazuron, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbofuran, Carbosulfan, Ctuorethoxyfos, Cloethocarb, Disulfoton, Ethophrophos, Etriphos, Fenamiphos, Fipronil, Fonofos, Fosthiazate, Furathiocarb, HCH, Isazophos, Isofenphos, Methiocarb, Monocrotophos, Nitopyram, Oxamyl, Phorate, Phoxim, Prothifos, Pyrachlofos, Sebufos, Silafluofen, Tebufenphos, Tefluthrin, Terbufos, Thiodicarb, Thiafenoxy, Azocyclotin, Butylpyridaben, Clofentezine, Cyhexatin, Diafenthiuron, Diethion, Emamectin, Fenazaquin, Fenbutatin Oxide, Fenothiocarb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroximate, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Fluvalinate, Fubfenprox, Hexythiazox, Ivemectin, Methidathion, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, Phosalone, Profenofos, Pyraclofos, Pyridaben, Pyrimidifen, Tebufenpyrad, Thuringiensin, Triarathene sowie 4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril (AC 303630).

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu

95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff eignet sich auch zur Bekämpfung von Insekten, Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

10 Die Anwendung des erfindungsgemäßen Wirkstoffs geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise, wie durch äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießen (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke), sowie eine Anwendung in Form der sogenannten 15 Umgebungsbehandlung möglich.

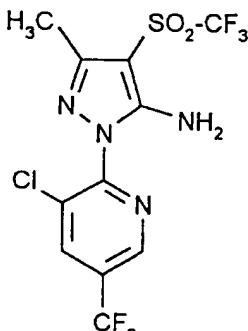
Die Herstellung und biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

Herstellungsbeispiele:

20

Beispiel 1

25



30

35

40

2,4 g (0,006 Mol) 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylthio-[{(3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridyl]-pyrazol (Bsp. 2) werden in 30 ml Essigsäure gelöst und mit einer Spatelspitze Natriumwolframat versetzt. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur tropfenweise 10 g (0,086 Mol) 30%-ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugesetzt. Es wird noch 18 Stunden nachgerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit ca. 100 ml Wasser verdünnt. Die Ausfällung wird abfiltriert und getrocknet.

Man erhält 1,4 g (54 % der Theorie) 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylsulfonyl-[{(3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridyl]-pyrazol als hellgelben Feststoff vom Schmelzpunkt 93 °C.

45

50

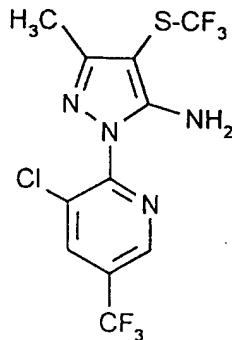
55

Beispiel 2

5

10

15



25

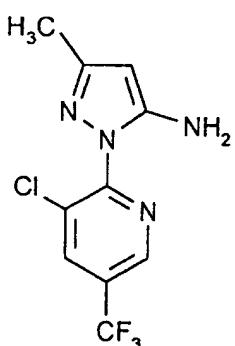
Herstellung des Ausgangsproduktes

Beispiel (II)

30

35

40



- 45 12 g (0,057 Mol) 3-Chlor-5-(Trifluormethyl)-pyrid-2-ylhydrazin und 4,7 g (0,057 Mol) 3-Aminocrotonitril werden in 100 ml Ethanol und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach werden nochmals 4 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und für weitere 8 Stunden bei 60°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt und der orangefarbene Rückstand in Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die Dichlormethanphase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

50 Man erhält 7,8 g (49 % der Theorie) 5-Amino-3-methyl-[{(3-chloro-5-trifluoromethyl)-2-pyridyl}-]pyrazol als zähes rotbraunes Öl.

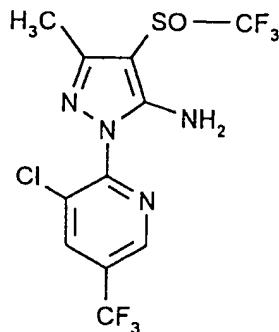
55

Beispiel 3:

5

10

15



9 g (0,024 Mol) 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylthio-[3-chloro-5-trifluormethyl]-2-pyridyl-pyrazol (Bsp. 2) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und portionsweise mit 8,5 g (0,027 Mol) 55 %-iger m-Chlorperbenzoësäure versetzt. Es wird noch 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Niederschlag abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird mit Natriumcarbonat-Lösung und anschließend mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Die organische Phase wird nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum eingeengt. Es verbleiben 6,2 g rotes Harz als Rückstand, der über etwa 400 g Kieselgel 60 chromatographiert wird. Mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (2:1) als Laufmittel erhält man 1,9 g (20 % der Theorie) an 25 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylsulfinyl-[3-chloro-5-trifluormethyl]-2-pyridyl-pyrazol als zähes orangefarbenes Öl.

¹H-NMR Daten^{a)}:

9,0 ppm (d, 1H); 8,82 ppm (d, 1H); 6,9 ppm (bs, NH₂); 2,2 ppm (s, 3H).

Anwendungsbeispiele

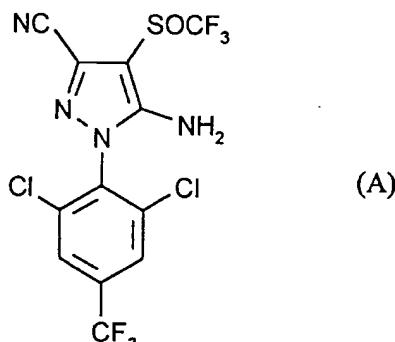
30

In den folgenden Anwendungsbeispielen wird die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichsstoff eingesetzt:

35

40

45



5-Amino-3-cyano-4-trifluormethyl-sulfinyl-1-[2,6-dichloro-4-(trifluormethyl)-phenyl]-pyrazol
(bekannt aus EP-A 295 117)

50

55

^{a)} Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform (CDCl₃) oder Hexadeuteriodimethylsulfoxid (DMSO-d₆) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als δ-Wert in ppm.

Beispiel A

Prüfung der Residualwirkung

5 Um die Wirkung von Wirkstoffen zu ermitteln, wurden verschiedene Unterlagen, wie z.B. PVC-Fußbodenbelag, unglasierte Kacheln, gebrannter Ton, Ton + Ca(OH)₂ und Sperrholz mit Präparaten, als wettable powder (WP) formuliert, in wässrigen Suspensionen in bestimmten Anwendungsmengen (mg a.i./m²) besprüht.

10 Eine Woche nach Behandlung bis zu 4 Wochen wöchentlich, wurden 10 Schaben der Art Blattella germanica im 5. Larvenstadium und 20 weibliche Stubenfliegen der Art Musca domestica auf die jeweilige Unterlage gesetzt. Die Schaben wurden innerhalb talkumierter Glasringe Fliegen mittels Käfigen aus Drahtgaze auf den behandelten Flächen gehalten und verblieben dort für 24 Stunden.

15 Die Auswertung auf prozentuale Abtötung erfolgte vom Zeitpunkt des Ansetzens aus gerechnet nach 15 und 30 Minuten, sowie nach einer bis zu 6 Stunden stündlich. Weitere Auswertungen erfolgten nach 8 und 24 Stunden.

20 In diesem Beispiel zeigt z.B. die erfindungsgemäße Verbindung (1) auf verschiedenen Oberflächen, wie beispielsweise PVC, Holz, unglasierte Kachel, Ton, Ton und Kalk als 10 %-iges WP mit 1000 mg a.i./m² eine erheblich bessere Residualwirkung als die aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung (A).

Beispiel B

Blowfly-Larven Test

Testobjekt: Lucilia cuprina Larven
 25 Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 3 Gew.-Teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

30 Etwa 20 Lucilia cuprina Larven (multiresistant) werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 bis 48 h wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung ermittelt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blowfly-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blowfly-Larven abgetötet wurden.

35 Bei diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen 1 und 2 bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung gegen Lucilia cuprina, wohingegen der Stand der Technik keine Wirkung zeigt (0 %).

Beispiel C

40 In-vivo Test an Zecken/Spray am Rind

Testobjekt: Alle Stadien von Boophilus microplus (Larven, Metalarven, Nymphen, Metanymphen, Adulte), pyrethroid resisterter Stamm
 Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
 45 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 3 Gew.-Teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

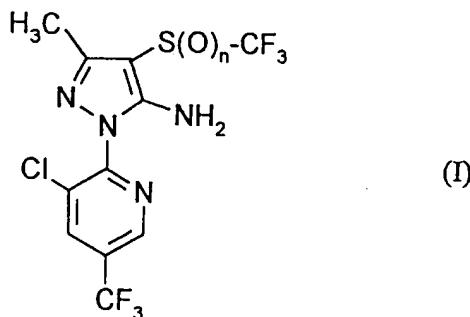
50 Rinder werden 14 x in 2-tägigem Abstand mit ca. 3000 nüchternen 14-28 Tage alten Larven von Boophilus microplus infiziert. Am 23. Tag p.i. wird das Rind mit 5 Litern der oben genannten Wirkstoffzubereitung gleichmäßig besprüht (Handspritze, 6 atü). Vom 24. bis zum 45. Tag p.i. werden die zur Entwicklung kommenden weiblichen Adulten gezählt, die Fertilität der Eigelege dieser Zecken kontrolliert und damit die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung ermittelt. Dabei bedeutet 100 %, daß keine Zecken mit fertilen Eigelegen gefunden wurden; 0 % bedeutet, daß Anzahl der Zecken und Fertilität der Eigelege vergleichbar der Kontrolle waren.

55 In diesem Test zeigt die Verbindung 1 eine 100 %-ige Wirkung gegen Boophilus microplus bei Wirkstoffkonzentrationen von 30 ppm und 100 ppm, wohingegen der Stand der Technik (A) bei 100 ppm lediglich 83 %-ige Wirkung erreicht.

Patentansprüche

1. Substituierte Pyridylpyrazole der allgemeinen Formel (I)

5



10

(I)

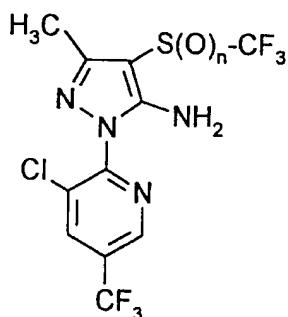
15

in welcher
n für die Zahl 0, 1 oder 2 steht.

20

2. Verfahren zur Herstellung substituierter Pyridylpyrazole der allgemeinen Formel (I)

25

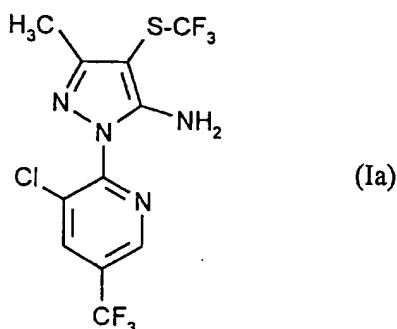


30

35 in welcher
n für die Zahl 0, 1 oder 2 steht,
dadurch gekennzeichnet, daß man
a) 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylthio-[(3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridyl]-pyrazol der Formel (Ia)

40

45

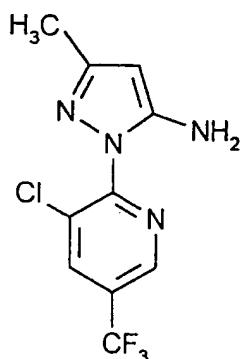


(Ia)

50

55 erhält, wenn man 5-Amino-3-methyl-[(3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridyl]-pyrazol der Formel (II)

5



(II)

10

15

mit Trifluormethylsulfenylhalogeniden der Formel (III)

CF₃-S-Hal (III)

20

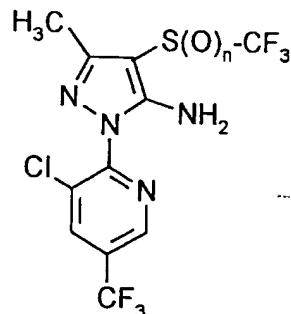
in welcher

Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Reaktionshilfsmittels umsetzt, oder daß man
b) substituierte Pyridylpyrazole der Formel (Ib)

25

30

35

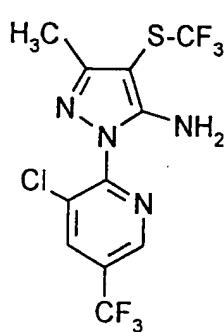


(Ib)

45

50

55

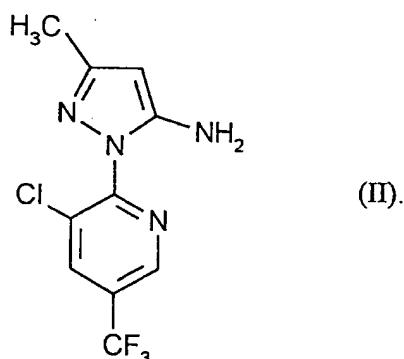


(Ia)

mit Oxidationsmitteln und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart

eines Katalysators oxidiert.

3. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Pyridylpyrazol der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 und 2.
- 5 4. Verfahren zur Bekämpfung von Arthropoden bzw. tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Pyridylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 und 2 auf tierische Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 5. Verwendung von substituierten Pyridylpyrazolen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 und 2 zur Bekämpfung von Arthropoden bzw. tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten.
6. Insektizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Pyridylpyrazol der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 und 2.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung von Mitteln gegen tierische Schädlinge, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Pyridylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 und 2 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 20 8. 5-Amino-3-methyl-[(3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridyl]-pyrazol der Formel (II)



9. Arthropodizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Pyridylpyrazol der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 und 2.
- 40 10. Verfahren zur Herstellung arthropodizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Pyridylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 und 2 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 5542

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, Y	EP-A-0 201 852 (BAYER AG) * Seite 10, erste, zweite und dritte Verbindung; Seite 12, siebente und achte Verbindung * * Ansprüche 1-10 * ---	1-10	C07D401/04 A01N43/56 A01N43/40 //(C07D401/04, 231:00,213:00)
Y	EP-A-0 500 209 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) * Tabelle 1, Verbindungen no. 10-12 * * Ansprüche 1,7,12,15 * ---	1-10	
A	EP-A-0 235 628 (BAYER AG) * Seite 17, Tabelle, dritte und vierte Verbindung; Seite 18, dritte Verbindung; Seite 19, vierte Verbindung * * Ansprüche * ---	1-10	
A	EP-A-0 207 285 (BAYER AG) * Seite 31, erste Verbindung * * Ansprüche * -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07D A01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	1. August 1995	Hass, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angerührtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			